



REÇU 15 OCT. 2004

OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 06 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 B M / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 7 JUIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0308298 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 7 JUIL. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE NONY & ASSOCIÉS 3 rue de Penthièvre 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) BR75180.CR.WR.AO			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/>		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/>		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/>		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Compositions vitreuses, de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à Caractère Scientifique et Technologique	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3 rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75194 PARIS CEDEX 16	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

MISE DES PIÈCES
TE
U
7 JUIL 2003
75 INPI PARIS B
D'ENREGISTREMENT
TIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

0308298

DB 540 W / 210502

1 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	LE COUPANEC
Prénom	Pascale
Cabinet ou Société	NONY & ASSOCIES
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	
2 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
3 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	

**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**
(Nom et qualité du signataire)
Pascale LE COUPANEC 03 04 02

**VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI**



6 bis, rue de Saint Pétersbourg
5800 Paris Cedex 08

éléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er depot

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

7 JUL 2003

LIEU

75 INPI PARIS B

N° D'ENREGISTREMENT

0308298

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 829 @ W / 010702

Vos références pour ce dossier (facultatif)

BR75180/CR/WR/AO

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

UNIVERSITE DE RENNES 1

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

2, rue du Thabor

Code postal et ville

35065 RENNES CEDEX

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

11 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Pascal LE COUPANEC N° 98-0402

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

L'invention a pour objet des compositions vitreuses, notamment de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge, leurs procédés d'obtention et leurs utilisations.

Plus précisément, la présente invention vise à proposer un matériau capable
5 d'assurer la transmission des rayonnements infrarouges, c'est-à-dire possédant une transparence dans les longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm . De tels matériaux sont utilisés dans le domaine de l'imagerie thermique, et en particulier pour la fabrication de composants optiques pour des systèmes infrarouges, comme par exemple les imageurs thermiques.

10 Aujourd'hui, le germanium monocristallin compose la plupart des optiques de caméras infrarouges. Malheureusement, il s'agit d'un matériau rare, cher et dont la mise en forme est longue et onéreuse.

Plus récemment, des verres transparents dans l'infrarouge ont été proposés à titre d'alternative au germanium monocristallin. A titre représentatif de ceux-ci on peut
15 citer les verres de chalcogénures, en particulier les compositions vitreuses à base de gallium, de germanium et d'antimoine, et plus particulièrement celles décrites dans le brevet EP 1 034 145. Toutefois, bien que donnant satisfaction en termes de transparence dans l'infrarouge et de coût, de tels verres possèdent généralement une résistance limitée aux chocs mécaniques et thermiques.

20 On sait par ailleurs obtenir à partir de certains verres, des matériaux de type vitrocéramique combinant des avantages des céramiques (dureté élevée, bonnes propriétés mécaniques, faible dilatation thermique) et des avantages des verres (facilité de fabrication, mise en forme). Ces matériaux sont obtenus à l'issu d'un traitement thermique de certaines compositions vitreuses de manière à induire leur cristallisation partielle. Ainsi, des
25 vitrocéramiques à base d'oxydes, dont les constituants principaux sont généralement SiO_2 et/ou Al_2O_3 , sont déjà décrites dans les documents US 4 835 121 et US 2002/0022564. Toutefois, ces vitrocéramiques ne sont pas transparentes dans l'infrarouge pour des longueurs d'ondes supérieures à 4 μm maximum, ce qui est insuffisant pour un grand nombre d'applications.

30 Enfin, il existe également des céramiques transparentes aux infrarouges, à base de nanocristaux de ZnS ou ZnSe . Malheureusement, l'élaboration et la mise en forme de

En conséquence, il demeure à ce jour un besoin pour un matériau permettant de donner simultanément satisfaction à l'ensemble des exigences précitées à savoir, transparence dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'onde comprises entre 0,7 et 14 μm , faible coût et bonnes propriétés thermomécaniques.

De manière surprenante, les inventeurs ont découvert qu'il était possible d'obtenir des vitrocéramiques de type chalcogénures manifestant une transparence dans l'infrarouge.

Plus précisément l'invention concerne principalement une composition de type vitrocéramique contenant, en % molaire :

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	5-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

dans laquelle :

M représente au moins un métal alcalin, notamment choisi parmi Rb, Cs, Na, K et Zn,

X représente au moins un atome de chlore, brome ou iode,

Ln représente au moins une terre rare, et

Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal et/ou au moins un sel métallique,

avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égale à 100.

Selon une variante privilégiée de l'invention, cette composition est une vitrocéramique transparente dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'onde allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm . En

l'occurrence, la transparence de ces compositions vitrocéramiques peut notamment être ajustée en fonction notamment de la nature de leurs composants à l'une des plages allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm

Avantageusement, les compositions vitrocéramiques selon l'invention, s'avèrent donc transparentes dans les plages d'utilisation couramment retenues pour les imageurs thermiques, c'est-à-dire les plages de longueurs d'ondes allant de 3 à 5 μm et de 8 à 12 μm .

Dans certains cas, il peut être noté des pertes optiques, dues aux cristaux contenus dans la composition, dans les courtes longueurs d'ondes, typiquement allant de 0,6 à 2 μm . Cependant, ils n'ont aucune influence significative dans les gammes de longueurs d'ondes allant de 3 à 5 μm et de 8 à 12 μm .

Lesdites compositions vitrocéramiques selon l'invention peuvent être obtenues par traitement thermique spécifique de compositions vitreuses de même composition mais exemptes de cristaux, dites encore non cristallines.

Au sens de la présente invention, une composition vitreuse est considérée non cristalline à partir du moment où elle ne diffracte pas aux rayons X et que l'observation au microscope électronique ne révèle pas de cristaux.

Ces compositions vitreuses, i.e. non cristallines, constituent un autre objet de l'invention. De par leur composition, elles permettent avantageusement d'obtenir, via un traitement thermique approprié, une nucléation et une croissance cristalline contrôlées de manière à être compatibles avec une application en infrarouge et à conférer aux compositions vitrocéramiques correspondantes les propriétés mécaniques et thermiques attendues.

Ainsi, le traitement thermique approprié appliqué à ces compositions vitreuses est tel qu'il permet de générer des cristaux, observables au microscope électronique, d'une taille inférieure à 1 μm dans la vitrocéramique ainsi obtenue.

Ces cristaux possèdent, d'une manière générale, une taille inférieure à 1 μm , notamment inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure ou égale à 400 nm, voire inférieure ou égale à 300 nm, et plus particulièrement une taille variant de 50 à 300 nm.

La taille et la distribution des cristaux peuvent être constatées par observation au microscope électronique.

En particulier, les vitrocéramiques de chalcogénures selon l'invention peuvent comprendre au moins 0,1 % de volume cristallisé avec des cristaux de taille inférieure ou égale à 1 μm et notamment inférieure ou égale à 400 μm . Toutefois, il est clair que cette quantité volumique de cristaux peut être modulée et notamment augmentée, en fonction
5 des applications envisagées. A titre d'exemple, pour l'amplification optique, 0,1% d'ions de terres rares cristallisés peut être largement suffisant. En revanche, un taux de volume cristallisé supérieur à 10%, 40% voire plus, sera pour sa part plus particulièrement intéressant pour diminuer le coefficient de dilatation d'un matériau composite.

Selon une variante particulière, les compositions selon l'invention
10 comprennent du gallium en une teneur inférieure ou égale à 0,75 % molaire, notamment en une teneur inférieure ou égale à 0,5 % molaire, en particulier en une teneur inférieure ou égale à 0,25 % molaire, voire en une teneur inférieure ou égale à 0,1 % molaire.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention sont exemptes de gallium. On entend par "exempte de gallium" une teneur au maximum égale à la teneur de
15 gallium contenu comme impureté dans les autres composants.

Les compositions selon l'invention comprennent du germanium en une teneur pouvant en particulier varier de 10 à 35 % molaire.

De même, elles comprennent du soufre et/ou du sélénium en une teneur
20 pouvant varier en particulier de 50 à 75 % molaire.

Les compositions selon l'invention comprennent de l'antimoine et/ou de l'arsenic en une teneur pouvant varier en particulier de 8 à 20 % molaire.

En ce qui concerne le composé MX, il est plus particulièrement choisi parmi CsCl, CsBr, CsI, NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI, ZnCl₂, ZnBr₂ et ZnI₂
25 et notamment parmi ZnCl₂, CsCl, CsBr, CsI et leurs mélanges. Ce composé MX est généralement présent en une teneur variant en particulier de 2 à 15 % molaire.

En ce qui concerne le composant terre rare, Ln, de la composition selon l'invention, il peut être plus particulièrement choisi parmi Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm, Ho et leurs mélanges. Il est généralement présent en une teneur variant en particulier de 0 à 3 %
30 molaire.

Bien entendu, les compositions selon l'invention sont susceptibles de comprendre un ou plusieurs adjuvants. Comme précisé précédemment, il peut s'agir d'un métal, d'un sel métallique ou de leurs mélanges.

Selon une variante particulière de l'invention, ces adjuvants peuvent être choisis parmi le calcium, le baryum, l'indium, le tellure, leurs sels et leurs mélanges. Ces adjuvants sont généralement présents en particulier à raison de 0 à 10 % molaire.

Selon une variante particulière, les compositions selon l'invention sont un mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 30 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 4 à 20 % molaire, de sélénium en une teneur variant de 50 à 70 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 3 à 15 % molaire.

Selon une autre variante particulière, les compositions selon l'invention sont un mélange quaternaire de germanium en une teneur variant de 15 à 20 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 10 à 15 % molaire, de soufre en une teneur variant de 45 à 65 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 2 à 15 % molaire.

Comme précisé plus haut, la composition vitrocéramique peut être obtenue à l'issu d'un traitement thermique d'une composition vitreuse selon l'invention. Ce traitement thermique peut durer d'une heure à un mois, voire plus, et doit être réalisé à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) de la composition vitreuse, de manière à générer des cristaux en nombre et en taille compatible avec une transparence dans l'infrarouge, notamment dans les longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm .

En ce qui concerne ces compositions vitreuses non-cristallines (ou non vitrocéramique) selon l'invention elles peuvent être obtenues par un procédé d'obtention comprenant notamment les étapes consistant à :

- introduire le germanium, le gallium, le soufre et/ou le sélénium, l'antimoine et/ou l'arsenic. Ln et l'adjuvant dans les proportions souhaitées dans un tube de silice.

- pomper sous vide, par exemple jusqu'à 10^{-4} mbar, et sceller lesdits tubes de silice,

- porter lesdits tubes à des températures variant de 700 à 1000 °C,

- homogénéiser le mélange à cette température pendant une durée comprise

5 entre 1 à 10 heures,

- refroidir rapidement jusqu'à une température de 20 à 30 °C en dessous de la température de transition vitreuse dudit mélange, et

- refroidir lentement ledit mélange jusqu'à température ambiante.

Ce procédé de fabrication de composition vitreuse selon l'invention peut
10 comprendre en outre une étape de purification consistant à ajouter au maximum 500 ppm d'au moins un capteur d'oxygène, tel que par exemple l'aluminium, le magnésium ou leurs mélanges, avant distillation sous vide de ladite composition vitreuse.

Les vitrocéramiques selon l'invention peuvent être utilisées dans un système
15 infrarouge, et notamment pour fabriquer des optiques pour tout système infrarouge, fonctionnant notamment de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm , et en particulier de 3 à 5 μm et/ou de 8 à 12 μm . Dans le cas où elles contiennent des terres rares, elles peuvent également être utilisées pour l'amplification optique.

20 **Figure 1 :**

La figure 1 est une photographie à un grossissement x 20 000 de la vitrocéramique de chalcogénures dont la composition est décrite dans l'exemple 3.

25 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention.

Exemples :

30 Les exemples 1 à 29 présentés ci-après rendent compte de 29 compositions de type vitrocéramiques conformes à l'invention.

En opérant comme indiqué ci-dessus, on prépare dans un premier temps des compositions vitreuses ayant les compositions précisées ci-après.

Pour la fabrication des vitrocéramiques correspondantes, ces compositions vitreuses sont chauffées jusqu'à une température supérieure à leur température de transition vitreuse (T_g), durant une période plus ou moins longue en fonction de la taille et de la quantité de cristaux désirées.

A titre d'exemple, pour la composition vitreuse n°3, de $T_g = 260^\circ\text{C}$, le recuit est effectué à 290°C pendant une durée variant typiquement de 1 heure à 1 mois qui permet de contrôler la quantité de cristaux.

10

La vitrocéramique ainsi obtenue est illustrée par la figure 1.

Exemples	Ge	Sb	Se	CsCl
1	26,3	6,0	60,5	7,2
2	24,3	12,5	58,4	4,7
3	23,3	11,7	56	9,0
4	23,9	4,8	66,8	4,5
5	21,8	8,7	56,7	12,7
6	19,9	12,4	60,3	4,9

Exemples	Ge	Sb	Se	CsBr
7	24,6	12,4	59,2	3,7
8	23,8	12,0	57,2	7
9	22,9	11,6	55,1	10,5
10	23,2	9,3	60,4	7,1
11	22,4	9,0	58,3	10,3
12	25,1	5,8	65,5	3,6
13	24,8	10,2	61,3	3,8

Exemples	Ge	Sb	Se	CsI
14	24	12,4	57,5	6,0

15	23,3	11,8	56,1	8,8
16	24,6	5,6	64,0	5,8
17	22,8	9,1	59,4	8,6
18	24,8	10,8	61,4	3,1
19	19,9	16,3	60,7	3,1

Exemples	Ge	Sb	S	CsCl
20	18,8	14,1	61,1	6
21	18,3	13,7	59,3	8,7
22	17,3	12,9	56,1	13,7
23	16,8	12,6	54,6	16

Exemples	Ge	Sb	S	CsBr
24	19,5	14,6	63,4	2,5
25	18,6	13,9	60,4	7,0

Exemples	Ge	Sb	S	CsI
26	19,2	14,4	62,4	4,0
27	18,5	13,9	60,0	7,6
28	16,0	12,0	52,1	6,6
29	15,4	11,5	49,9	6,3

5

Les intervalles doivent être compris bornes incluses, sauf spécifications contraires.

REVENDICATIONS

1. Composition de type vitrocéramique comprenant, en % molaire :

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	5-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

5

dans laquelle :

- M représente au moins un métal alcalin, choisi parmi Rb, Cs, Na, K et Zn
- X représente au moins un atome de chlore, brome ou iode,
- Ln représente au moins une terre rare, et

10

- Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal et/ou au moins un sel métallique,

avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égale à 100.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend du gallium en une teneur inférieure ou égale à 0,75 % molaire, notamment inférieure ou égale à 0,5 % molaire, en particulier inférieure ou égale à 0,25 % molaire, voire inférieure ou égale à 0,1 % molaire.

15

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est exempte de gallium.

20

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en germanium varie de 10 à 35 % molaire.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en soufre et/ou sélénium varie de 50 à 75% molaire.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,

25

caractérisée en ce que la teneur en antimoine et/ou arsenic varie de 5 à 25 % molaire.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en composé MX varie de 2 à 15 % molaire.

8. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en terre rare varie de 0 à 3 % molaire.

5 9. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en adjuvant varie de 0 à 10 % molaire.

10. Composition vitreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que Ln représente au moins une terre rare choisie parmi Dy, Er, Nd, Pr, Yb, Tm, Ho et leurs mélanges.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'adjuvant est choisi parmi Ca, Ba, In, Te, leurs sels et leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un mélange quaternaire de germanium en une teneur
15 variant de 15 à 30 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 4 à 20 % molaire, de sélénium en une teneur variant de 50 à 70 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 3 à 15 % molaire.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un mélange quaternaire de germanium en une teneur
20 variant de 15 à 20 % molaire, d'antimoine en une teneur variant de 10 à 15 % molaire, de soufre en une teneur variant de 45 à 65 % molaire et d'halogénure de césium, tel que CsCl, CsBr ou CsI, en une teneur variant de 2 à 15 % molaire.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une transparence dans l'infrarouge, notamment dans les
25 longueurs d'ondes allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à 11 μm ou de 0,9 à 14 μm .

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 0,1 % de volume cristallisé avec des cristaux de taille inférieure ou égale à 1 μm .

30 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que les cristaux possèdent une taille moyenne inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure à

400 nm, voire inférieure ou égale à 300 nm, et plus particulièrement une taille variant de 50 à 300 nm.

17. Composition vitreuse non cristalline comprenant, en % molaire :

Ge	5-40
Ga	< 1
S + Se	40-85
Sb + As	5-40
MX	2-25
Ln	0-6
Adjuvant	0-30

5

dans laquelle :

- M représente au moins un métal alcalin, choisi parmi Rb, Cs, Na, K, et Zn,
- X représente au moins un atome de fluor, chlore, brome ou iode,
- Ln représente au moins une terre rare,

10

- Adjuvant représente au moins un additif constitué par au moins un métal et/ou au moins un sel métallique,

avec la somme de l'ensemble des pourcentages molaires des composants présents dans ladite composition étant égal à 100.

15

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que ses constituants sont tels que définis en revendications 2 à 13.

20

19. Procédé d'obtention d'une composition de type vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend le traitement thermique d'une composition vitreuse selon la revendication 17 ou 18 à une température et pendant une durée suffisantes pour générer des cristaux d'une taille inférieure à 1 μm , notamment inférieure ou égale à 500 nm, en particulier inférieure ou égale à 400 nm, voire inférieure ou égale à 300 nm.

20. Utilisation d'une composition de type vitrocéramique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans un système infrarouge fonctionnant dans une gamme de longueur d'onde allant de 0,7 à 14 μm et en particulier allant de 0,7 à

11 μm ou de 0,9 à 14 μm , notamment dans des imageurs thermiques fonctionnant de 3 à 5 μm et/ou de 8 à 12 μm .

[illegible]



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR75180/CR/WR/AO	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 08298	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Compositions vitreuses, de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
1. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16			
2. UNIVERSITE DE RENNES 1 2, rue du Thabor 35065 RENNES CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ZHANG	
Prénoms		Xianghua	
Adresse	Rue	34 rue des Grandes Mottes	
	Code postal et ville	35510	CESSON-SEVIGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LUCAS	
Prénoms		Jacques	
Adresse	Rue	34, rue du Parc	
	Code postal et ville	35830	BETTON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MA	
Prénoms		Hongli	
Adresse	Rue	34, rue des Grandes Mottes	
	Code postal et ville	35510	CESSON-SEVIGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 8 JUILLET 2003 Pascale LE COUPANEZ N° 98-0402			



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR75180/CR/WR/AO	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 08298	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Compositions vitreuses, de type vitrocéramique, transparentes dans l'infrarouge.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
1. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16			
2. UNIVERSITE DE RENNES 1 2, rue du Thabor 35065 RENNES CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ADAM	
Prénoms		Jean-Luc	
Adresse	Rue	9, Allée Maturin Hardy de la Largère	
	Code postal et ville	35700	RENNES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 8 JUILLET 2003 Pascale LE COUPATIERE N° 03-2482			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.